



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104105765 B

(45)授权公告日 2018.03.09

(21)申请号 201280055874.6

(22)申请日 2012.11.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104105765 A

(43)申请公布日 2014.10.15

(30)优先权数据
13/296771 2011.11.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.05.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/065182 2012.11.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/074732 EN 2013.05.23

(73)专利权人 伊西康公司
地址 美国新泽西州

(72)发明人 D.L.欧

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 林毅斌 李进

(51)Int.Cl.
G09D 183/04(2006.01)
A61L 27/34(2006.01)
A61L 29/08(2006.01)
A61L 31/10(2006.01)
B05D 5/08(2006.01)

(56)对比文件

WO 2011122574 A1,2011.10.06,
US 2007228669 A1,2007.10.04,
WO 2011122574 A1,2011.10.06,
CN 101528281 A,2009.09.09,
WO 2011056453 A1,2011.05.12,

审查员 乐文清

权利要求书5页 说明书16页

(54)发明名称

快速固化硅氧烷润滑涂层

(57)摘要

本发明公开了一种用于医疗装置的新型润滑涂层。所述涂层提供了改善的润滑性和耐久性,并且在涂覆工艺中易于施加。本发明还涉及一种用于此类涂层中的新型铂催化剂。所述催化剂提供了快速固化,同时抑制在环境温度下的交联,从而改善所述涂层的生产留釜时间。

1. 一种润滑硅氧烷涂料组合物,包含:

具有反应性官能团的可交联的硅氧烷聚合物,其中所述可交联的硅氧烷聚合物选自乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、聚二苯基硅烷-二甲基硅氧烷共聚物、聚苯基甲基硅氧烷、聚氟丙基甲基-二甲基硅氧烷共聚物和聚二乙基硅氧烷;

非交联性硅氧烷聚合物,其中所述聚合物具有大于200,000的重均分子量,其中所述非交联性硅氧烷聚合物选自聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚氟丙基甲基硅氧烷、聚辛基甲基硅氧烷、聚十四烷基甲基硅氧烷、聚十八烷基甲基硅氧烷、和聚十六烷基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷;

硅氧烷交联剂;和

催化剂,其中所述催化剂选自铂二乙烯基四甲基二硅氧烷乙炔基环己醇复合物、铂-环乙烯基甲基硅氧烷复合物、铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷复合物、铂二乙烯基四甲基二硅氧烷延胡索酸二甲酯复合物和铂二乙烯基四甲基二硅氧烷马来酸二甲酯复合物。

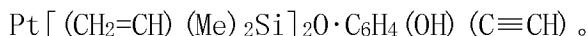
2. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述可交联的硅氧烷聚合物包含乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷。

3. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述非交联性硅氧烷聚合物包含聚二甲基硅氧烷。

4. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述交联剂选自聚甲基氢硅氧烷、聚甲基氢-共聚-聚二甲基硅氧烷、聚乙基氢硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷-共聚-辛基甲基硅氧烷和聚甲基氢硅氧烷-共聚-甲基苯基硅氧烷。

5. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述交联剂包含聚甲基氢硅氧烷。

6. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述催化剂包含具有下式的铂二乙烯基四甲基二硅氧烷乙炔基环己醇复合物:



7. 根据权利要求1所述的涂料组合物,包含总固体的10重量%至90重量%的所述可交联的硅氧烷聚合物。

8. 根据权利要求1所述的涂料组合物,包含10重量%至90重量%的所述非交联性硅氧烷聚合物。

9. 根据权利要求1所述的涂料组合物,包含0.2重量%至1.8重量%的所述硅氧烷交联剂。

10. 根据权利要求1所述的涂料组合物,包含0.0004重量%至0.0036重量%的所述铂催化剂。

11. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述催化剂包含铂-环乙烯基甲基硅氧烷复合物。

12. 根据权利要求1所述的涂料组合物,还包含选自二甲苯、甲苯、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、Isopar K、以及它们的组合的溶剂。

13. 根据权利要求12所述的涂料组合物,其中所述可交联的硅氧烷聚合物、所述非交联性硅氧烷聚合物和所述硅氧烷交联剂构成所述涂料组合物的总重量的0.5重量%至25重量%。

14. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其中所述非交联性硅氧烷聚合物具有260,000至10,000,000的重均分子量。

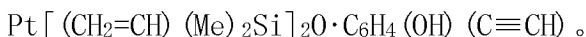
15. 一种润滑硅氧烷涂料组合物, 包含:
具有反应性官能团的可交联的聚二甲基硅氧烷聚合物;
非交联性聚二甲基硅氧烷聚合物, 其中所述聚合物具有大于200,000的重均分子量; 聚甲基氢硅氧烷交联剂; 和
铂催化剂。
16. 根据权利要求15所述的涂料组合物, 其中所述催化剂包含具有下式的铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷乙炔基环己醇复合物:
$$\text{Pt}[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{C}\equiv\text{CH})$$
。
17. 根据权利要求15所述的涂料组合物, 包含10重量%至90重量%的所述可交联的聚二甲基硅氧烷聚合物。
18. 根据权利要求15所述的涂料组合物, 包含总固体的10重量%至90重量%的所述非交联性聚二甲基硅氧烷聚合物。
19. 根据权利要求15所述的涂料组合物, 包含0.2重量%至1.8重量%的所述聚甲基氢硅氧烷交联剂。
20. 根据权利要求15所述的涂料组合物, 包含0.0004重量%至0.0036重量%的所述铂催化剂。
21. 根据权利要求15所述的涂料组合物, 还包含选自二甲苯、甲苯、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、Isopar K、以及它们的组合的溶剂。
22. 根据权利要求21所述的涂料组合物, 其中所述可交联的聚二甲基硅氧烷聚合物、所述非交联性聚二甲基硅氧烷聚合物和所述聚甲基氢硅氧烷交联剂构成所述涂料组合物的总重量的0.5重量%至25重量%。
23. 根据权利要求15所述的涂料组合物, 其中所述非交联性聚二甲基硅氧烷聚合物具有260,000至10,000,000的重均分子量。
24. 一种涂覆有润滑涂层的医疗装置, 包括:
具有表面的医疗装置; 和
在所述表面的至少一部分上的润滑涂层, 所述涂层包含:
具有反应性官能团的可交联的硅氧烷聚合物, 其中所述可交联的硅氧烷聚合物选自乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、聚二苯基硅烷-二甲基硅氧烷共聚物、聚苯基甲基硅氧烷、聚氟丙基甲基-二甲基硅氧烷共聚物和聚二乙基硅氧烷;
非交联性硅氧烷聚合物, 其中所述聚合物具有大于200,000的重均分子量, 其中所述非交联性硅氧烷聚合物选自聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚氟丙基甲基硅氧烷、聚辛基甲基硅氧烷、聚十四烷基甲基硅氧烷、聚十八烷基甲基硅氧烷、和聚十六烷基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷;
硅氧烷交联剂; 和
催化剂, 其中所述催化剂选自铂二乙烯基四甲基二硅氧烷乙炔基环己醇复合物、铂-环乙烯基甲基硅氧烷复合物、铂羰基环乙烯基甲基硅氧烷复合物、铂二乙烯基四甲基二硅氧烷延胡索酸二甲酯复合物和铂二乙烯基四甲基二硅氧烷马来酸二甲酯复合物。
25. 根据权利要求24所述的医疗装置, 其中所述可交联的硅氧烷聚合物包含乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷。

26. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述非交联性硅氧烷聚合物包含聚二甲基硅氧烷。

27. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述交联剂选自聚甲基氢硅氧烷、聚甲基氢-共聚-聚二甲基硅氧烷、聚乙基氢硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷-共聚-辛基甲基硅氧烷和聚甲基氢硅氧烷-共聚-甲基苯基硅氧烷。

28. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述交联剂包含聚甲基氢硅氧烷。

29. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述催化剂为具有下式的铂二乙炔基四甲基二硅氧烷乙炔基环己醇复合物:



30. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述涂料组合物包含总固体的10重量%至90重量%的所述可交联的硅氧烷聚合物。

31. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述涂料组合物包含10重量%至90重量%的所述非交联性硅氧烷聚合物。

32. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述涂料组合物包含0.2重量%至1.8重量%的所述硅氧烷交联剂。

33. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述涂料组合物包含0.0004重量%至0.0036重量%的所述铂催化剂。

34. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述催化剂包含铂-环乙炔基甲基硅氧烷复合物。

35. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述涂料组合物还包含选自二甲苯、甲苯、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、Isopar K、以及它们的组合的溶剂。

36. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述可交联的硅氧烷聚合物、所述非交联性硅氧烷聚合物和所述硅氧烷交联剂构成所述涂料组合物的总重量的0.5重量%至25重量%。

37. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述装置选自外科针、皮下注射针、外科手术刀、导管、外科探针、内窥镜、剪刀、和切割刀。

38. 根据权利要求37所述的医疗装置,其中所述医疗装置包括外科针。

39. 根据权利要求24所述的医疗装置,其中所述装置包含生物相容性材料,所述生物相容性材料选自不锈钢、玻璃、陶瓷、聚合物、耐火金属合金、形状记忆合金、以及金属和非金属的复合物。

40. 根据权利要求39所述的医疗装置,其中所述聚合物选自PTFE。

41. 根据权利要求39所述的医疗装置,其中所述非交联性硅氧烷聚合物具有260,000至10,000,000的重均分子量。

42. 一种用润滑涂层涂覆医疗装置的方法,包括以下步骤:

提供具有表面的医疗装置;

将润滑涂层施加至所述表面的至少一部分,所述涂层包含:

具有反应性官能团的所述可交联的硅氧烷聚合物,其中所述可交联的硅氧烷聚合物选自乙炔基封端的聚二甲基硅氧烷、聚二苯基硅烷-二甲基硅氧烷共聚物、聚苯基甲基硅氧烷、聚氟丙基甲基-二甲基硅氧烷共聚物和聚二乙基硅氧烷;

非交联性硅氧烷聚合物,其中所述聚合物具有大于200,000的重均分子量,其中所述非

交联性硅氧烷聚合物选自聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚氟丙基甲基硅氧烷、聚辛基甲基硅氧烷、聚十四烷基甲基硅氧烷、聚十八烷基甲基硅氧烷、和聚十六烷基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷；

硅氧烷交联剂；和

催化剂，其中所述催化剂选自铂二乙炔基四甲基二硅氧烷乙炔基环己醇、铂-环乙炔基甲基硅氧烷复合物、铂羰基环乙炔基甲基硅氧烷复合物、铂二乙炔基四甲基二硅氧烷延胡索酸二甲酯复合物、和铂二乙炔基四甲基二硅氧烷马来酸二甲酯复合物。

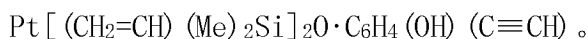
43. 根据权利要求42所述的方法，其中所述可交联的硅氧烷聚合物包含乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷。

44. 根据权利要求42所述的方法，其中所述非交联性硅氧烷聚合物包含聚二甲基硅氧烷。

45. 根据权利要求42所述的方法，其中所述交联剂选自聚甲基氢硅氧烷、聚甲基氢-共聚-聚二甲基硅氧烷、聚乙基氢硅氧烷、甲基氢硅氧烷-共聚-辛基甲基硅氧烷、和甲基氢硅氧烷-共聚-甲基苯基硅氧烷。

46. 根据权利要求42所述的方法，其中所述交联剂包含聚甲基氢硅氧烷。

47. 根据权利要求42所述的方法，其中所述催化剂为具有下式的铂二乙炔基四甲基二硅氧烷乙炔基环己醇复合物：



48. 根据权利要求42所述的方法，其中所述涂料组合物包含总固体的10重量%至90重量%的所述可交联的硅氧烷聚合物。

49. 根据权利要求42所述的方法，其中所述涂料组合物包含10重量%至90重量%的所述非交联性硅氧烷聚合物。

50. 根据权利要求42所述的方法，其中所述涂料组合物包含0.2重量%至1.8重量%的所述硅氧烷交联剂。

51. 根据权利要求42所述的方法，其中所述涂料组合物包含0.0004重量%至0.0036重量%的所述铂催化剂。

52. 根据权利要求42所述的方法，其中所述催化剂包含铂-环乙炔基甲基硅氧烷复合物。

53. 根据权利要求42所述的方法，其中所述涂料组合物还包含选自二甲苯、甲苯、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、Isopar K、以及它们的组合的溶剂。

54. 根据权利要求53所述的方法，其中所述可交联的硅氧烷聚合物、所述非交联性硅氧烷聚合物和所述硅氧烷交联剂构成所述涂料组合物的总重量的0.5重量%至25重量%。

55. 根据权利要求42所述的方法，其中所述装置选自外科针、皮下注射针、外科手术刀、导管、外科探针、内窥镜、剪刀、和切割刀。

56. 根据权利要求42所述的方法，其中所述医疗装置包括外科针。

57. 根据权利要求42所述的方法，其中所述装置包含生物相容性材料，所述生物相容性材料选自不锈钢、玻璃、陶瓷、聚合物、耐火金属合金、形状记忆合金、以及金属和非金属的复合物。

58. 根据权利要求57所述的方法，其中所述聚合物选自PTFE。

59. 根据权利要求42所述的方法,其中所述非交联性硅氧烷聚合物具有260,000至10,000,000的重均分子量。

60. 根据权利要求42所述的方法,还包括使用固化方法固化所述涂料组合物的附加步骤。

61. 根据权利要求60所述的方法,其中所述固化方法选自热、紫外线、微波辐射、电磁耦合、电离辐射、激光、和气体等离子。

快速固化硅氧烷润滑涂层

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求提交于2011年11月15日的申请序列号13/296,771的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及的技术领域为基于硅氧烷的润滑涂层,具体地,用于医疗装置上的基于硅氧烷的润滑涂层。

背景技术

[0004] 通常在植入式或插入式医疗装置例如皮下注射针、外科针、导管和接触组织的切割装置中需要润滑涂层。此类涂层的主要目的是易于所述装置穿透到或插入到组织中并穿过所述组织,从而使工序易于进行。

[0005] 已经开发出多种常规的、生物相容性的润滑剂,并且它们通常为硅氧烷(如聚二甲基硅氧烷)或含硅氧烷的涂层。例如,缩合固化的硅氧烷涂层已知可用作医疗装置上的润滑涂层。此类涂层制剂包含氨基与烷氧基官能团,所述官能团可以在相对低温与高湿度水平下固化(交联)。还已知使用含氨基丙基的硅氧烷作为润滑涂层用于注射器针。那些涂层使用含环氧基的硅氧烷作为交联剂并且在多次穿透时可具有改善的穿透性能。还已知利用热塑性聚合物例如(如以粉末形式)在硅氧烷溶液的共混物中的聚丙烯,以改善所得到的涂层的机械性能。聚丙烯粉末可提高硅氧烷针的耐久性,而不必牺牲润滑性。上述所列的大多数已知的及常规使用的硅氧烷涂层在施加后需要漫长的热固化步骤,其常常不适合于快速、高速生产工艺。

[0006] 已尝试提高涂层固化时间,包括在例如针的医疗装置上经紫外线曝光后可以快速(<10秒)固化的快速可紫外固化硅氧烷润滑涂层。然而,包含于此类涂层中的某些可紫外固化组分的潜在危害可成为人们担心的理由。

[0007] 20世纪70年代初,GE Silicone的Karstedt发明了一种用于氢化硅烷化的高活性铂催化剂(US 3,775,452)。“Karstedt催化剂”在环境温度下是高活性的,此性质使得其在不添加抑制剂的情况下在多数商业硅氧烷涂层中难以使用。相继发明出若干其它铂催化剂以试图解决此问题。例如,在Karstedt催化剂发明之后随即制备出铂-环乙烯基甲基硅氧烷复合物(US 3,814,730),并且此催化剂意图为乙烯基/氢化物反应性涂料溶液混合物提供较长的生产工艺留釜时间。铂四甲基二乙烯基硅氧烷马来酸二甲酯和铂四甲基二乙烯基硅氧烷富马酸二甲酯在20世纪90年中期公开,两者都意图对乙烯基/氢化物涂料溶液混合物提供更长的生产工艺留釜时间。这些催化剂中的每一种仍然常用于硅氧烷涂层行业。

[0008] 为了用于医疗装置如外科针,润滑硅氧烷涂层耐久并易于以均匀、一致的方式施加是关键。需要用外科缝合线接近或闭合组织的外科手术通常需要外科针与缝合线多次穿过组织。多次通过组织的穿透变容易,会使得外科医生的工作更容易,并且这可能会导致更好的组织修复或闭合。病人不仅会受益于增强的治愈效果以及优异的结果,而且会受益于伤口或开口可能暴露于环境中的病原体的时间更短,并且当需要麻醉时,需要病人全身麻

醉的时间更短。

[0009] 外科针通常在高速生产工艺中制备。例如,以引入方式并入的US 5,776,268公开了此类工艺。针(通常由线材)形成并成型后,清洁制备过程中的针,并且用润滑涂层以常规方式例如浸涂、喷涂、刷涂等涂覆针,在以均匀的方式施加涂层以将针外表面基本涂覆之后,针被移至适当的固化设备例如烘箱中,以进行涂覆固化工艺,其中提供能量(如热)以固化硅氧烷涂层。

[0010] 通常在制备现场,通过将硅氧烷聚合物组分与适当的催化剂和溶剂混合来制备硅氧烷涂层。此类涂层和催化剂,尤其是作为医疗级用于医疗装置上时是昂贵的并且通常具有本领域常规已知的短“留釜时间”。本领域常规使用的术语“留釜时间”具有如下含义:当硅氧烷涂层与催化剂混合并准备用于在涂覆工艺中施加时,由于在生产设施中在环境条件下发生的交联反应其通常具有很短的可用时间。短“留釜时间”可能导致一些已知的问题,包括例如过早固化,导致涂料溶液在其使用期间粘度增加。这通常将导致医疗装置表面所得涂层的非一致性,导致可见的和性能上的缺陷。

[0011] 本领域中存在对用于医疗装置的改善的硅氧烷涂层的需求,所述硅氧烷涂层具有改善的润滑性和耐久性用于多次通过组织。还存在对改善的硅氧烷涂层的需求,所述硅氧烷涂层具有改善的固化时间而不必牺牲润滑性和耐久性,并且其不含潜在有害的成分。

[0012] 本领域中还存在对用于硅氧烷涂层的改善的催化剂的需求,所述催化剂当暴露于热时提供快速固化,但在环境条件下随时间推移在硅氧烷涂料溶液中相对稳定,并且在通常的生产环境下提供延长的时间段。

发明内容

[0013] 因此,公开了新型润滑硅氧烷涂料组合物。所述涂料组合物包含具有反应性官能团的第一可交联的硅氧烷聚合物、硅氧烷交联剂、以及第二非交联性硅氧烷聚合物。第二非交联性硅氧烷具有大于约200,000,优选约260,000至约10,000,000的重均分子量。所述涂料组合物还可包含铂催化剂。

[0014] 本发明的另一方面为具有表面的医疗装置,其中所述表面的至少一部分涂覆有上述新型硅氧烷涂料组合物。

[0015] 本发明的另一个方面为用硅氧烷、润滑涂料组合物涂覆医疗装置的方法。在涂覆医疗装置的新型方法中,提供了具有表面的医疗装置。向所述表面的至少一部分施加润滑硅氧烷涂层。涂料组合物包含可交联的硅氧烷聚合物和非交联性硅氧烷聚合物,其中所述聚合物具有大于约200,000,优选约200,000至约10,000,000的重均分子量。所述涂层还包含硅氧烷交联剂和催化剂。

[0016] 本发明的另一个方面为用于与可交联的硅氧烷涂层一起使用的新型铂催化剂。所述催化剂由具有下式的铂复合物组成:

[0017] $\text{Pt}[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{C}\equiv\text{CH})$ 。

[0018] 本发明的另一个方面为使用上述催化剂固化含有涂料溶液的可交联的硅氧烷聚合物的方法。

[0019] 本发明的这些和其它方面以及优点将通过以下描述变得更为显而易见。

具体实施方式

[0020] 术语硅氧烷 (silicone) 与硅氧烷 (siloxane) 在本领域中通常互换使用, 并且本文也采用了此习惯。

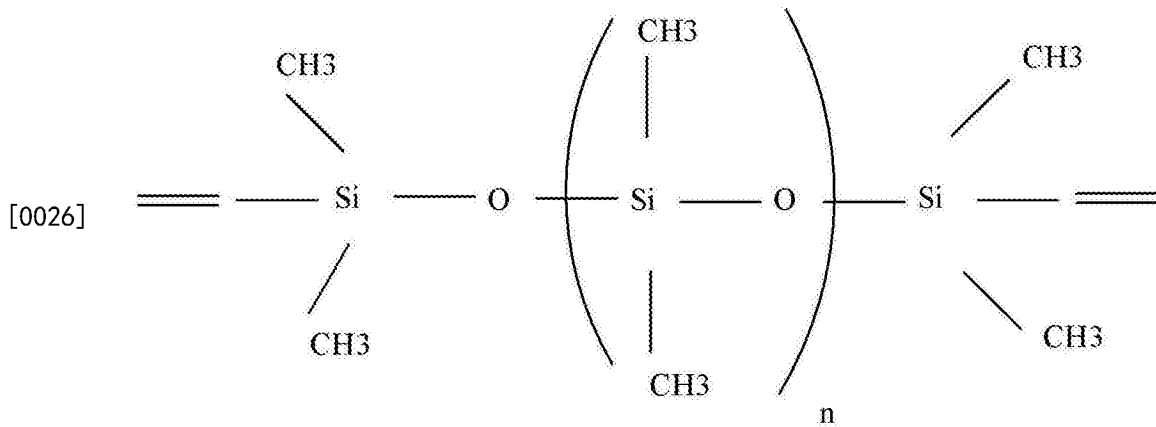
[0021] 润滑涂料组合物

[0022] 本发明涉及新型润滑硅氧烷涂料组合物, 所述组合物尤其适用于医疗装置例如外科针以及其它刺穿或切割组织的装置。所述组合物包括可交联的硅氧烷聚合物与非交联性硅氧烷聚合物的混合物, 常规硅氧烷交联剂, 以及铂催化剂。硅氧烷聚合物组分与常规芳族有机溶剂包括例如二甲苯与脂族有机溶剂 (例如己烷或其商业衍生物) 共混, 以形成涂料溶液或组合物。

[0023] 用于本发明的涂料组合物中的可交联的硅氧烷聚合物将具有反应性官能团或封端官能团, 包括但不限于乙烯基封端的、羟基和丙烯酸官能团。本发明的润滑涂层中可使用的可交联的硅氧烷聚合物优选包括乙烯基封端的聚二烷基硅氧烷或乙烯基封端的聚烷基芳基硅氧烷。例子包括但不限于以下乙烯基封端的硅氧烷聚合物: 聚二甲基硅氧烷、聚二苯基硅烷-二甲基硅氧烷共聚物、聚苯基甲基硅氧烷、聚氟丙基甲基-二甲基硅氧烷共聚物和聚二乙基硅氧烷。尤其优选使用乙烯基封端的可交联的聚甲基硅氧烷。

[0024] 可在本发明实践中使用的非交联性硅氧烷包括聚二甲基硅氧烷、聚烷基甲基硅氧烷、例如聚二乙基硅氧烷、聚氟丙基甲基硅氧烷、聚辛基甲基硅氧烷、聚十四烷基甲基硅氧烷、聚十八烷基甲基硅氧烷、以及聚烷基甲基二甲基硅氧烷例如聚十六烷基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷。尤其优选使用具有大于 200,000, 优选约 200,000 至约 1,000,000 的重均分子量 (Mw) 的非交联性聚甲基硅氧烷, 其为具有大于 600,000 cps 的粘度的不可流动的凝胶形式。

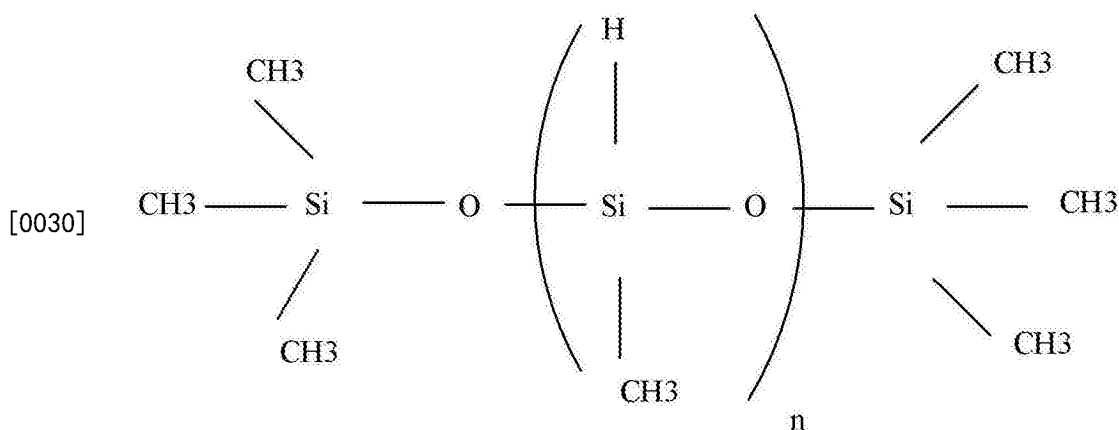
[0025] 可在本发明涂层中使用的交联剂包括常规硅氧烷交联剂, 例如, 聚甲基氢硅氧烷、聚甲基氢-共聚-聚二甲基硅氧烷、聚乙基氢硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷-共聚-辛基甲基硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷-根据-甲基苯基硅氧烷。用于本发明涂层中的一种优选的常规催化剂为聚甲基氢硅氧烷。本发明涂层中的交联密度的精确控制通过精确控制非交联性聚合物 (如聚二甲基硅氧烷) 与完全交联的聚合物的比例而实现。任选地, 在铂复合物催化剂的存在下, 完全交联的聚合物通过官能化的可交联聚合物与交联剂之间的反应形成, 例如乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷与聚甲基氢硅氧烷之间的乙烯基硅烷化反应。非交联性聚合物如聚二甲基硅氧烷与完全交联的聚合物的比例足够有效, 以对所得到的互穿聚合物网络提供结构性的增强, 并且通常介于约 0.1wt./wt. 和约 9wt./wt. 之间, 优选介于约 0.43wt./wt. 和约 2.33wt./wt. 之间。用于本发明涂层中的乙烯基封端的可交联基体聚合物, 如聚二甲基硅氧烷基体聚合物, 将具有介于约 10,000 和约 500,000 之间, 并且优选介于约 50,000 至约 250,000 之间的重均分子量 (Mw)。此聚合物的例子包括但不限于: Gelest 产品代码 No. DMS-V51、DMS-V52、DMS-V61、DMS-V71 等, 可购自 Gelest, Inc., Morrisville, PA 19067。乙烯基封端的聚二甲基二硅氧烷的典型分子结构如下:



[0027] 其中n由分子量限定。

[0028] 可交联的硅氧烷聚合物在医疗装置的一个或多个表面上形成涂层的基质相。在铂催化剂的存在下,乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷与聚甲基氢硅氧烷交联剂在适当条件下反应。作为该反应的结果,乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷线性聚合物彼此完全交联。与乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷基体聚合物相比,聚甲基氢硅氧烷交联剂的量远大于化学计量比。据信,交联剂中额外的SiH官能团与医疗装置氧化层表面上的OH官能团在升高的温度下反应而形成Si-O-Fe键。作为此反应的结果,在硅氧烷涂层与所述装置或针表面之间由此产生的共价键导致涂层与金属表面之间的粘附。

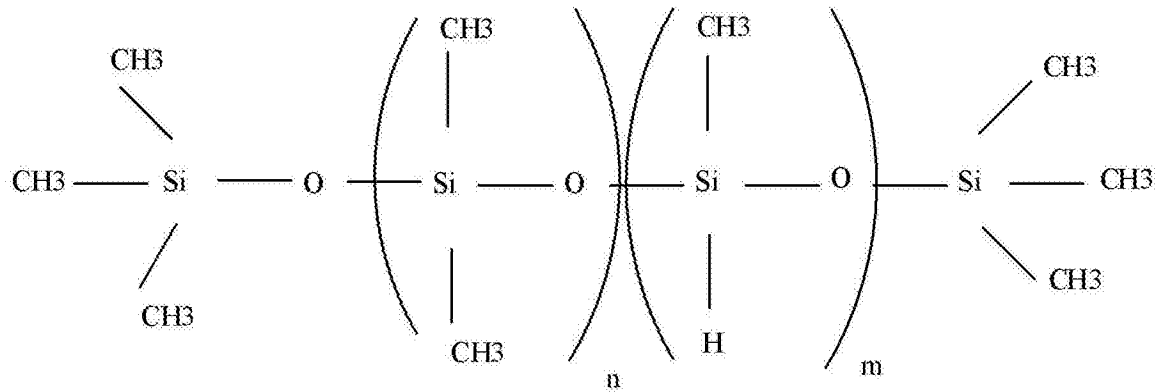
[0029] 在本发明实践中使用的聚甲基氢硅氧烷交联剂,或交联试剂将具有介于约1000和约3000之间,并且优选介于约1400和约2100之间的重均分子量(Mw)。此聚合物交联剂的例子包括但不限于Gelest产品代码No.HMS-991、HMS-992,可购自Gelest,Inc.,Morrisville,PA 19607。聚甲基氢硅氧烷交联剂的典型分子结构如下:



[0031] 其中n由分子量限定。

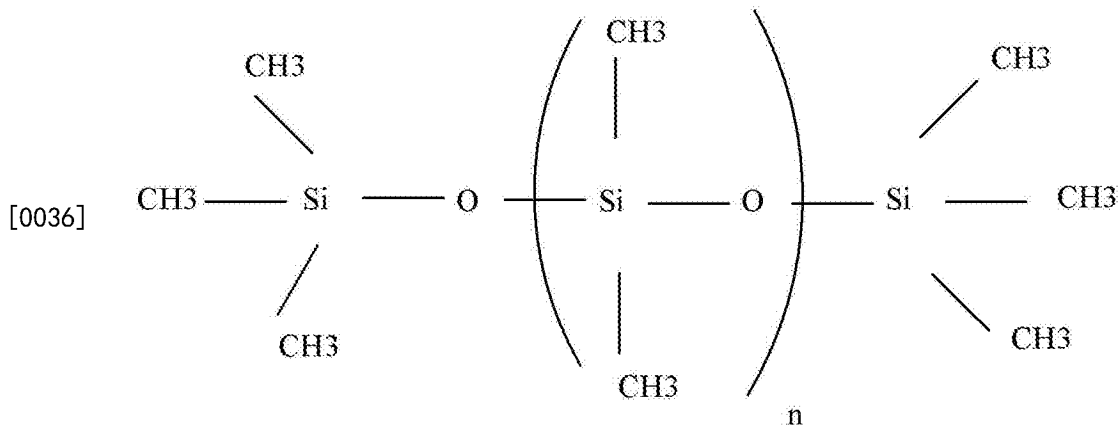
[0032] 聚甲基氢-共聚-聚二甲基硅氧烷也可在本发明的新型涂层中用作交联剂(cross-linker)或交联剂(cross-linking agent)。此聚合物的例子包括但不限于Gelest产品代码No.HMS-301、HMS-501。此硅氧烷聚合物交联剂的重均分子量将通常介于约900和约5,000之间,并且优选介于约1,200至约3,000之间。聚甲基氢-共聚-聚二甲基硅氧烷交联剂的典型分子结构如下:

[0033]



[0034] 其中n由分子量限定。

[0035] 在本发明的润滑涂层中使用的非交联性硅氧烷聚合物优选为三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷,其为线性高分子量聚二甲基硅氧烷聚合物,并且其不包含反应性官能团。此类聚合物在所得到的硅氧烷涂层中提供一种非交联相,并且被认为分散在由发生交联的可交联的硅氧烷制备的基体相中。此聚合物的重均分子量将通常大于约200,000,优选介于约200,000至约10,000,000之间,并且更优选介于约400,000至约700,000之间。此聚合物的例子包括但不限于Gelest产品代码No. DMS-D-56、DMS-T62、DMS-T61、DMS-D72。非交联性硅氧烷聚合物的典型分子结构如下示出:



[0037] 其中n由分子量限定。

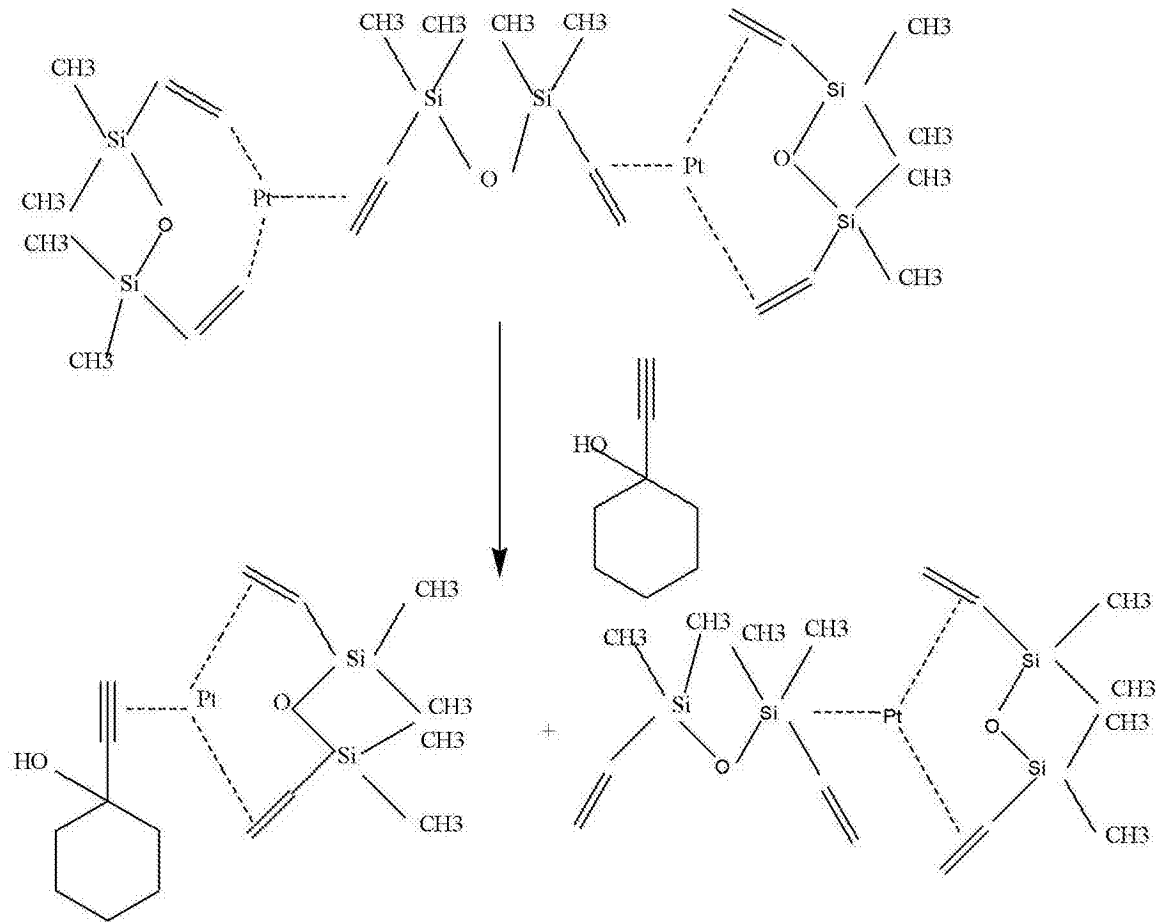
[0038] 催化剂

[0039] GE Silicone的Bruce Karstedt在20世纪70年代初发明了一种高活性铂催化剂(“Karstedt催化剂”(US 3,775,452)。乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷可与聚甲基氢硅氧烷交联剂在环境温度下仅用10ppm的Karstedt催化剂在不到一分钟的时间内发生反应。由于其高催化活性,并且由于对于完全催化的硅氧烷涂料溶液,常规生产工艺的经济性理想地或典型地需要至多一周的“留釜时间”,通常在常规针生产制备工艺中使用这种催化剂是困难的或不可能的。开发出了本发明的新型快速铂固化催化剂来解决此问题,并且所得的此新型催化剂与本发明的可交联和非交联性硅氧烷聚合物如乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷与聚甲基氢硅氧烷的混合物在环境温度下可稳定多于一周。在本发明新型催化剂的存在下,在升高的温度下,可以在不到10秒的时间内引发可交联的硅氧烷聚合物与交联剂例如乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷和聚甲基氢硅氧烷之间的交联反应。本发明的新型催化剂通

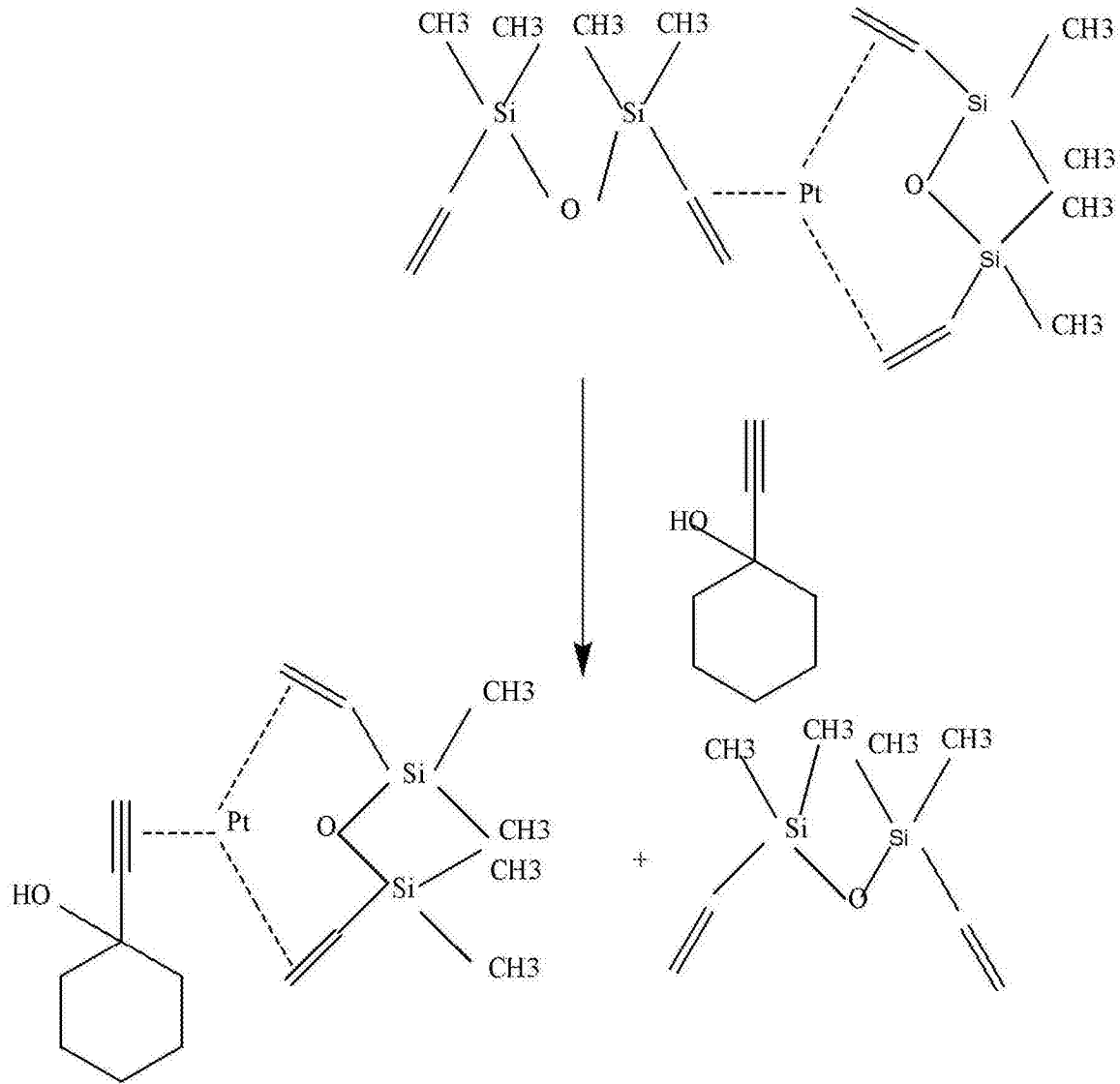
过根据以下所示的方案1,使Karstedt催化剂与乙炔基环己醇反应来制备。本发明的新型催化剂对硅氧烷涂料溶液的固化提供更强的控制。这在常规上称为“控制固化”。

[0040] 方案1

[0041]



[0042]



[0043] 本发明的新型催化剂可通过以下方式制备。在环境温度下, Karstedt 催化剂的二甲苯溶液与低浓度乙炔基环己醇的二甲苯溶液混合足够有效的时间如半小时以完成反应, 并且反应的完成通过反应混合物颜色由澄清至浅棕色的变化指示。

[0044] 所得的包含本发明新型催化剂的催化剂溶液准备用于本发明的润滑涂料溶液的制备中。所得的铂复合物催化剂(铂二乙炔基四甲基二硅氧烷复合物)的式为:

[0045] $\text{Pt}[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{C}\equiv\text{CH})$ 。

[0046] 应该指出的是所得的催化剂反应混合物将包含少量的反应产物二乙炔基四甲基二硅氧烷。此组分不影响催化剂, 并且为快速蒸掉的低沸点组分。因此, 纯化催化剂混合物以去除二乙炔基四甲基二硅氧烷为任选的, 并且相信其存在不会影响可交联的硅氧烷聚合物的交联反应。本发明的新型催化剂在低温或环境温度下受到抑制且在较高或固化温度下被活化, 即, 所述催化剂在低温或环境温度下失活且在较高或固化温度下被活化。这使得硅氧烷涂层中的可交联组分的控制固化(控制固化催化作用)发生, 以在所需的固化温度下快速形成涂层膜并提供长留釜时间。

[0047] 尽管本发明的新型催化剂是优选的并且在本发明的涂料组合物中是最期望的, 但

这些涂料组合物仍可使用常规催化剂。常规催化剂包括铂-环乙烷基甲基硅氧烷复合物 (Ashby Karstedt 催化剂)、铂羰基环乙烷基甲基硅氧烷复合物 (Ossko 催化剂)、铂二乙烷基四甲基二硅氧烷延胡索酸二甲酯复合物、铂二乙烷基四甲基二硅氧烷马来酸二甲酯复合物等以及等同物。

[0048] 溶剂与涂层混合工序

[0049] 上述硅氧烷聚合物与铂催化剂 (包括本发明的新型铂复合物催化剂) 分散于有机溶剂中以形成本发明的新型润滑涂料溶液或组合物。芳族和脂族溶剂均可用于硅氧烷分散体中, 然而, 芳族溶剂最常用于硅氧烷分散体中。有用的芳族溶剂的典型例子包括但不限于二甲苯和甲苯。有用的芳族溶剂包括但不限于戊烷、庚烷、己烷、以及它们的混合物。脂族溶剂混合物的一个例子为 Exxon Isopar K 溶剂。有机溶剂以足够提供硅氧烷聚合物组分有效共混到均相涂料溶液中的浓度添加。足够有效的总溶剂浓度典型地介于约 75 重量% 至约 99.5 重量% 之间, 并且更典型地介于约 85 重量% 至约 98.5 重量% 之间, 这取决于涂层厚度要求。本领域的技术人员将会理解涂层厚度可通过改变涂料溶液的固含量进行设计。

[0050] 以下工序利用典型生产设施中的常规混合设备。本发明的涂料组合物可优选按以下方式制备。首先, 将合适的有机溶剂例如二甲苯与铂催化剂一起加入常规混合容器中并混合足够有效的时间例如至多 10 分钟, 以形成溶液。然后, 将非交联性硅氧烷聚合物组分例如三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷与乙烯基封端的可交联的硅氧烷聚合物组分例如聚二甲基硅氧烷分散到溶液中持续足够有效的时间, 例如, 至多约两小时直至完全均匀。然后将合适的有机溶剂例如 Isopar K 溶剂加入该溶液中, 并且在交联剂例如聚甲基氢硅氧烷交联剂加入前将该溶液进一步混合足够有效的时间, 例如约一小时。然后, 向该溶液中加入交联剂, 并且将该溶液完全共混足够有效的时间。此时间的长度可以为例如所有组分均加入混合容器中之后的额外的一小时。可以使用其它常规共混和混合工艺及设备来制备本发明的新型硅氧烷涂料组合物。例如, 当使用多种其它适当有效的常规混合设备例如双行星式混合机时, 顺序可在一定程度上改进。在此类设备中所有组分可在一步骤中混合。

[0051] 尽管不一定是优选的, 但为了降低 VOC 排放, 可以在较低挥发性的有机溶剂、水性/有机溶剂混合物、或水性溶剂溶液中配制本发明的润滑涂料组合物。这一点可以按与低 VOC 聚合物涂层中使用的相似的常规方式来实现。

[0052] 以下段落中, 重量% 为涂料溶液中总固含量的重量%。本发明的新型涂料组合物将包含足够量的聚合物组分、交联剂、催化剂、以及有效提供具有高润滑性和耐久性、长留釜时间的硅氧烷涂层的溶剂, 并且适于在使用常规涂层设备的常规涂层工艺中施用。通常, 非交联性硅氧烷聚合物的量将为约 10 重量% 至约 90 重量% (总固体), 更典型地约 30 重量% 至约 70 重量% (总固体), 并且优选约 40 重量% 至约 60 重量% (总固体)。可交联的硅氧烷聚合物的量通常将为约 10 重量% 至约 90 重量% (总固体), 更典型地约 30 重量% 至约 70 重量% (总固体), 并且优选约 40 重量% 至约 60 重量% (总固体)。硅氧烷交联剂的量通常将为约 0.2 重量% 至约 1.8 重量% (总固体), 更典型地约 0.6 重量% 至约 1.4 重量% (总固体), 并且优选约 0.8 重量% 至约 1.2 重量% (总固体)。本发明的新型润滑硅氧烷涂料组合物 (铂元素在总固体中) 基于总固体的铂催化剂的量通常将为约 0.0004 重量% 至约 0.0036 重量%, 更典型地约 0.0012 重量% 至约 0.0028 重量%, 并且优选约 0.0016 重量% 至约 0.0024 重量%。

[0053] 本发明的涂料组合物中有机溶剂的含量通常为约 75 重量% 至约 99.5 重量%, 更典

型地约28重量%至约99重量%，并且优选约15重量%至约98.5重量%。本领域的技术人员将会理解，本发明的新型涂料组合中存在的溶剂的量将根据多个因素而变化，并且将对涂料组合中的溶剂数量进行选择以设计有效的涂层。通常考虑的因素包括施加方法、固化方法、使用的涂层设备、环境条件、厚度等。应当理解，本发明的涂料组合的每种组分可由那些组分的共混物组成。例如，可使用两种或更多种不同分子量的非交联性硅氧烷聚合物，可使用两种或更多种具有不同官能团和/或分子量的可交联的硅氧烷聚合物。

[0054] 涂覆工艺

[0055] 本发明的新型硅氧烷润滑涂料组合使用常规涂覆技术和工艺及常规涂覆设备施涂于医疗装置例如外科针的一个或多个表面。可用于施加涂层的涂覆设备的一个例子包括但不限于，简单浸涂槽和用于固化的在线对流烘箱。涂料组合还可通过常规刷涂、滚涂、或喷涂工艺、以及任何等同工艺施涂。乙烯基甲基硅烷化加成交联反应（即，涂层可被固化）可通过使经涂覆的装置通过干燥箱中足够有效的时间在线完成。固化时间将在约5秒至约一小时内变化，并且将相对于参数例如交联剂浓度、催化剂浓度、涂层厚度、环境条件、设备构造、和材料类型等变化。然而，固化时间在450℃下可以短至约20秒，或者在600℃下可为约6秒。包含本发明的新型催化剂的本发明润滑硅氧烷涂层还可以实现闪固（即，瞬时固化或快速固化）。其它可在本发明的新型硅氧烷涂料组合中使用的常规固化技术包括热（如对流加热）、紫外线、等离子、微波辐射、电磁耦合、电离辐射、激光等。在涂覆之前，医疗装置的表面以常规方式使用常规工艺例如电抛光、氧化、超声清洗、等离子蚀刻、化学清洗等进行处理。

[0056] 涂层性能测试工序

[0057] 涂覆有本发明的新型组合物的医疗装置的涂层性能可用多种常规摩擦或粘附性测试进行测试。就外科针而言，涂层性能、耐久性和完整性使用常规针入度测试设备进行评价。使用设备上的固定夹具例如自锁式镊子或类似的保持装置保持经涂覆的外科针。经涂覆的针然后由所述设备通过聚合物介质。所选择的聚合物介质代表普通的人体组织。通常，大约一半的针长度通过所述介质并在下一次通过之前缩回。测试介质可为一种合成橡胶（如Duraflex™ Monmouth Rubber and Plastic Corporation, Monmouth, NJ制造）。所述针可通过可穿透物质通常约一至约二十次，更典型地介于约一至约二十五次之间，最优选介于约一至约三十次之间。针然后从所述介质中缩回。记录每次通过的最大力并作为涂层性能的量度。使用这些技术可以测试涂层性能的多个属性包括耐久性和润滑性。

[0058] 典型的测试包括使用10个针，每个针各自单独通过所述介质30次。对于每次通过，记录最大力并作为涂层性能的量度。通常，由于涂层被针磨损消耗，随着每次连续通过，穿透力提高。

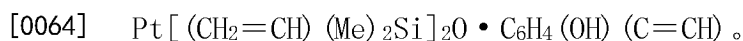
[0059] 如前述提及，可用新型润滑涂层涂覆的医疗装置包括常规的医疗装置例如外科针、皮下注射针、导管、外科探针、内窥镜、注射器、外科手术刀、切割刀、整形外科植入物、套管针、插管等。所述医疗装置将由常规生物相容性材料构造，所述材料包括外科用不锈钢、PTFE、玻璃、合金钢、耐火金属合金、记忆合金、聚合物、包含金属和非金属组分成分的复合物、它们的组合等。生物相容性材料可包括非吸收性材料和生物可吸收材料。

[0060] 以下实例说明本发明的原理和实施，而不对其进行限制。

[0061] 实例1

[0062] 铂催化剂合成工序

[0063] 通过以下方式制备本发明的新型铂复合物催化剂。在环境温度下,将60克1重量%的Gelest SIP 6831 (2.2重量%的铂二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物,Karstedt催化剂)二甲苯与60克1重量%的乙炔基环己醇二甲苯溶液在合适的混合容器中混合约30分钟,直至混合物颜色变为浅棕色。此催化剂溶液被称为催化剂制剂1,并且铂复合物催化剂(铂二乙烯基四甲基二硅氧烷复合物)具有下式:

[0065] 实例2[0066] 完全催化的硅氧烷溶液反应性/稳定性测试中的粘度测量

[0067] 使用下述及表1中总结的硅氧烷聚合物涂料组合物制剂对留釜时间进行研究。在制剂的三种不同变型中使用三种不同的催化剂,包括实例1的新型催化剂(催化剂制剂1),以探究催化剂对涂料组合物的留釜时间的影响。

[0068] 表1[0069] 用于留釜时间研究的硅氧烷聚合物涂层制剂2

[0070]

组分	商品名/说明	重量(g)
三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS T72	300
二甲基乙烯基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS V52	300
0.01%铂催化剂溶液		120
三甲基硅烷基封端的聚甲基氢硅氧烷	Gelest DMS HMS 991	6
溶剂	二甲苯	1274

[0071] 各制剂的粘度经过一段时间测量,并且结果汇总于表2中。为比较的目的,使用常规催化剂(Ashby与Karstedt,0.01%溶液)的各制剂的粘度测量结果也包括于此表中。

[0072] 表2[0073] 完全催化的硅氧烷溶液的粘度,使用不同的催化剂

催化剂	(催化剂制剂 1)	Ashby	Karstedt
时间			
0min*	4630	4630	4630
5min	4827	5040	凝胶
30min	4840	6253	
1hr	4840	10707	
2hr	4910	凝胶	
1天	4920		
2天	4960		
6天	5050		
12天	5110		
23天	5310		
28天	5360		
40天	5460		
56天	5470		

[0074] *对不含铂催化剂的溶液测量的

[0075] Karstedt催化剂给出了小于2分钟的留釜时间,并且包含Ashby催化剂的硅氧烷溶液在环境温度下在不到2小时的时间内发生胶凝。包含实例1的催化剂的制剂(催化剂制剂1)在6天后给出了小于5%的粘度变化,到第28天仅增加了11%。对于典型的硅氧烷涂料溶液,此粘度差异很小并在规定的范围内。

[0076] 实例3

[0077] 非交联性硅氧烷组分的分子量研究:制剂

[0078] 说明用润滑硅氧烷涂料组合物涂覆未经涂覆的Ethicon BV-175外科针(8密耳直径,无缝合线连接,Ethicon, Inc., Somerville, NJ)。在第一组实验中,可交联的乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷交联剂、催化剂和溶剂的浓度固定,以相同浓度使用一系列具有不同重均分子量的非交联性三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷,用于对研究非交联性组分的分子量的影响的评价。这些三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷的细节汇总于表3-1中。

[0079] 表3-1

[0080] 购自Gelest Inc的不同等级的三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷说明

[0081]

Gelest商品名	粘度 (cSt)	分子量 (Mw)
DMS-T51	100,000	139,000
DMS-T53	300,000	204,000
DMS-T56	600,000	260,000
DMS-T61	1,000,000	308,000
DMS-T63	2,500,000	423,000
DMS-T72	20,000,000	>500,000

[0082] 制剂3A使用Gelest DMS-T51作为非交联性组分,并且其细节汇总于表3-2中。

[0084] 表3-2[0085] 制剂3A

[0086]

组分	商品名	重量(g)
三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-T51	1144
二甲基乙烯基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-V52	1144
根据实例1的催化剂溶液		457.6
三甲基硅烷基封端的聚甲基氢硅氧烷	Gelest DMS HMS-991	22.9
溶剂1	二甲苯	5087.4
溶剂2	Exxon Isopar K	8144

[0087] 制剂3B使用Gelest DMS-T53作为非交联性组分,并且其细节汇总于表3-3中。

[0088] 表3-3[0089] 制剂3B

[0090]

组分	商品名	重量(g)
三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-T53	1144
二甲基乙烯基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-V52	1144
根据实例1的催化剂溶液		457.6
三甲基硅烷基封端的聚甲基氢硅氧烷	Gelest DMS HMS-991	22.9
溶剂1	二甲苯	5087.4
溶剂2	Exxon Isopar K	8144

[0091] 制剂3C使用Gelest DMS-T56作为非交联性组分,并且其细节汇总于表3-4中。

[0092] 表3-4[0093] 制剂3C

[0094]

组分	商品名	重量(g)
三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-T56	1144
二甲基乙烯基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-V52	1144
根据实例1的催化剂溶液		457.6
三甲基硅烷基封端的聚甲基氢硅氧烷	Gelest DMS HMS-991	22.9
溶剂1	二甲苯	5087.4
溶剂2	Exxon Isopar K	8144

[0095] 制剂3D使用Gelest DMS-T61作为非交联性组分,并且其细节汇总于表3-5中。

[0096] 表3-5[0097] 制剂3D

[0098]

组分	商品名	重量(g)
三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-T61	1144
二甲基乙烯基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-V52	1144

[0099]

根据实例1的催化剂溶液		457.6
三甲基硅烷基封端的聚甲基氢硅氧烷	Gelest DMS HMS-991	22.9
溶剂1	二甲苯	5087.4
溶剂2	Exxon Isopar K	8144

[0100] 制剂3E使用Gelest DMS-T63作为非交联性组分,并且其细节汇总于表3-6中。

[0101] 表3-6[0102] 制剂3E

[0103]

组分	商品名	重量(g)
三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-T63	1144
二甲基乙烯基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-V52	1144
根据实例1的催化剂溶液		457.6
三甲基硅烷基封端的聚甲基氢硅氧烷	Gelest DMS HMS-991	22.9
溶剂1	二甲苯	5087.4
溶剂2	Exxon Isopar K	8144

[0104] 制剂3F使用Gelest DMS-T72作为非交联性组分,并且其细节汇总于表3-7中。

[0105] 表3-7[0106] 制剂3F

[0107]

组分	商品名	重量(g)
三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-T72	1144
二甲基乙烯基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-V52	1144
根据实例1的催化剂溶液		457.6
三甲基硅烷基封端的聚甲基氢硅氧烷	Gelest DMS HMS-991	22.9
溶剂1	二甲苯	5087.4
溶剂2	Exxon Isopar K	8144

[0108] 除了制剂中所使用的催化剂类型之外,制剂3G与制剂3F相同,并且其细节汇总于表3-8中。

[0109] 表3-8[0110] 制剂3G

[0111]

组分	商品名	重量(g)
三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-T72	1144
二甲基乙烯基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS-V52	1144
0.02% Ashby 催化剂	0.05% Gelest SIP 6832-2的二甲苯溶液	457.6
三甲基硅烷基封端的聚甲基氢硅氧烷	Gelest DMS HMS-991	22.9
溶剂 1	二甲苯	5087.4
溶剂 2	Exxon Isopar K	8144

[0112] 制剂3H还使用较高含量的有机溶剂Isopar K制备,以进行双层涂覆研究,并且细节汇总于表3-9中。

[0113] 表3-9

[0114] 制剂3H

[0115]

组分	商品名	重量(g)
三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS T72	960
二甲基乙烯基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷	Gelest DMS V52	960
根据实例1的催化剂溶液		384
三甲基硅烷基封端的聚甲基氢硅氧烷	Gelest DMS HMS 991	19.2
溶剂1	二甲苯	4269.1
溶剂2	Exxon Isopar K	9408

[0116] 实例4

[0117] 非交联性硅氧烷组分的分子量研究:性能评价

[0118] 将未经涂覆的BV175针(Ethicon, Inc.)手工浸渍于制剂3A-3G的涂料溶液中,并且多余的硅氧烷涂层通过压缩空气去除。经涂覆的针在195℃下的常规对流烘箱中加热30分钟。

[0119] 可用多种常规摩擦或粘附性测试进行测试涂覆有本发明的新型组合物的医疗装置的涂层性能。就该实例4的外科针而言,使用常规针入度测试装置评价涂层性能、耐久性和完整性。每个经涂覆的外科针安装并保持在设备上的固定夹具例如自锁式镊子或类似的保持装置上。

[0120] 经涂覆的针然后由所述设备通过聚合物介质,选择聚合物介质使其代表普通的人体组织。大约一半的针长度通过所述介质并在下一次通过之前缩回。用于此实例的测试介质为一种合成橡胶(Duraflex™,由Monmouth Rubber and Plastic Corporation, Monmouth, NJ制造)。每个测试包括使用10个针,每个针各自单独通过所述介质30次。对于每次通过,记录最大力并作为涂层性能的量度。通常,由于涂层被针磨损消耗,随着每次连续通过,穿透力提高。

[0121] 除了非交联性硅氧烷的分子量之外,制剂3A至3F彼此相同。每种制剂所涂覆的针对于第1次、第10次、第20次和第30次通过的平均穿透力汇总于表4-1中。

[0122] 表4-1

[0123] 针入度测试:实例4, (制剂3A至3F,具有不同分子量的三甲基硅烷基-封端的聚二甲基硅氧烷)

制剂	穿透力(g)			
	第1次	第10次	第20次	第30次
3A	29	54	65	70
3B	23	41	50	55
3C	22	33	41	45
3D	21	31	38	42
3E	20	30	36	39
3F	18	27	32	35

[0124]

[0125] 针入度测试结果说明,较低分子量的三甲基硅烷基封端的聚二甲基硅氧烷(<200,000)用较高的插入测试介质的穿透力给出了相对较差的润滑性能。

[0126] 针入度测试结果说明,与本发明的新型催化剂(实例1)比较,在本发明的新型涂层中使用常规催化剂时用与插入测试介质需要的近似穿透力给出了能与之相比的润滑性能,如表4-2所示。

[0127] 表4-2

[0128] 针入度测试:实例4,(制剂3F和3G,具有不同的铂催化剂)

制剂	穿透力(g)			
	第1次	第10次	第20次	第30次
3F	18	27	32	35
3G	20	27	30	31

[0130] 实例5

[0131] 涂覆工艺最优化、对最佳制剂的固化时间研究

[0132] 将未经涂覆的BV175针(Ethicon, Inc.)手工浸渍于制剂3F的涂料组合物中,并且任何多余的硅氧烷涂料组合物通过压缩空气去除。在使用制剂3H,以类似方式施加第二涂层之前,经涂覆的针在195°C下加热一分钟。将经涂覆的针分成三组,然后在195°C下的常规对流烘箱中分别固化2分钟,30分钟,以及7小时,以提供三套具有不同固化时间的经固化的针,其中所述针具有两个涂层。如实例4所述,穿透测试在这三组针上进行。结果得自于使用8只单独的针进行的穿透测试。经涂覆的针各自穿透测试介质30次。每次通过的平均穿透力汇总于表5中

[0133] 表5

[0134] 针入度测试:实例5(在不同的时间段固化)

穿透#	平均力(g) 2分钟固化	平均力(g) 30分钟固化	平均力(g) 7小时固化
1	16+/-1	16+/-1	18 +/-2
10	21+/-1	21+/-1	22 +/-2
20	23+/-1	22+/-2	24 +/-1
30	24+/-1	24+/-3	25+/-1

[0136] 经涂覆的具有两个涂层的BV175针,对于不同的固化时间长度仅观察到了微小的差别。这表明本发明涂层的稳健性,其中很广范围的固化时间得到几乎相同的性能。本领域中已知的涂层通常展示出显著的性能可变性,这取决于固化时间。

[0137] 实例6

[0138] 生产设施中的生产运行

[0139] 用制剂3F的涂料组合物通过常规浸涂工艺涂覆未经涂覆的BV175针(Ethicon, Inc.),然后,在250°C的常规加热炉或烘箱中急骤干燥大约20秒,并且在卷轴上收集。然后将针的卷轴暴露于195°C的温度30分钟。如之前实例中所述进行穿透测试。结果为使用10只单独针进行的穿透测试。经涂覆的针每个穿透20次。

[0140] 每次通过的平均穿透力汇总于表6中。为比较的目的,一组涂覆有Multipass™的Ethicon BV-175针作为对照样品进行测试,并且结果也包括于表6中。

[0141] 表6

[0142] 针入度测试:实例6:

穿透#	平均力(g) 制剂 3F 涂层	平均力(g) 现有技术涂层 经涂覆的多次通过
1	15 +/- 3	17 +/- 1
10	23 +/- 3	30 +/- 2
20	27 +/- 3	35 +/- 3

[0144] 由表6可以看出,涂覆有本发明的新型涂料组合物(如涂覆有制剂3F的涂料溶液)的针,得到一种比涂覆有现有技术的硅氧烷涂料组合物更耐久的涂层,所述本发明的新型涂料组合物包含交联的和非交联的聚二甲基硅氧烷聚合物。具有实例3(制剂3)的涂层的针的10次穿透的平均力认为低于对照的经涂覆的针的23.3%。并且20次穿透平均值为低于22.9%。新涂层(制剂3F)的结构形成通常花费不到2分钟。实例4与实例6使用30分钟的固化时间,以确保有机溶剂的去除,所述固化时间显著小于对照涂层形成所需的固化时间(195℃的温度下4小时)。

[0145] 本发明的新型涂层和催化剂与现有技术的涂层和催化剂相比具有很多优点。所述涂层允许交联聚合物网络结构的精确控制,导致所得涂层的一致性与经涂覆的装置性能的一致性,具体地,经涂覆的外科针。所述涂层提供独特的聚合物网络结构,所述聚合物网络结构提供所得硅氧烷涂层的润滑性和耐久性。所述催化剂提供控制固化的催化作用,使得涂料溶液在具有期望的长留釜时间的同时快速形成膜。所述催化剂在低温或环境温度下受到抑制,在较高或固化温度下不受抑制或再活化。所述涂层和催化剂提供了更有效的涂覆和固化工艺。

[0146] 尽管本发明已通过其详细实施例示出和描述,但本领域中技术人员将理解,在不脱离受权利要求书保护的本发明的实质和范围的情况下可对本发明作出形式上和细节上的各种变化。